

Universidade Federal do ABC

Séries de Lyman, Balmer, Paschen, etc. e Modelo de Bohr

Problemas com a Física Clássica

- Fatos que a Física Clássica não podia explicar
 - Observação de linhas nos espectros atômicos;
 - A estrutura nuclear do átomo;
 - A natureza da luz.
 - Espectro do corpo negro;
 - Efeito fotoelétrico;

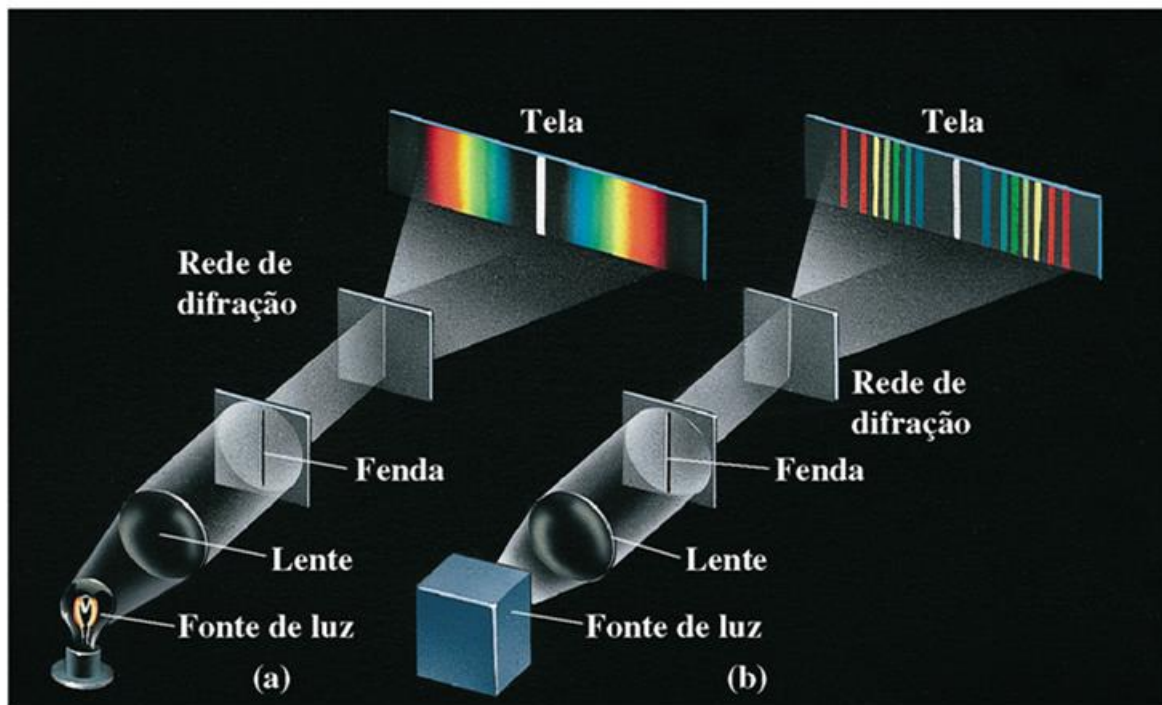
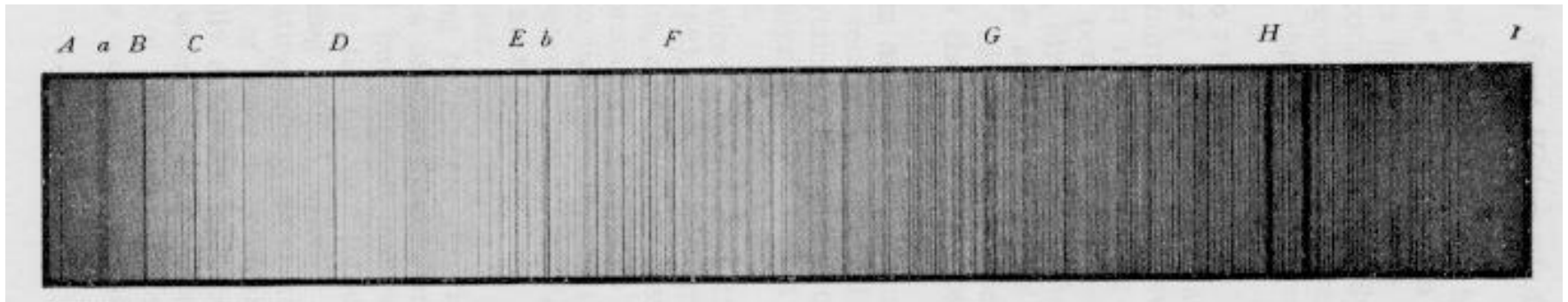


FIGURA 40.1 (a) Espectro contínuo obtido pela luz emitida pelo filamento de uma lâmpada incandescente. (b) Espectro de linhas da luz emitida por uma lâmpada de vapor de mercúrio. Mostramos a fenda e a rede de difração. Os espectros observados possuem na realidade cores semelhantes às de um arco-íris.

Histórico

- Issac Newton (1643-1727): Em 1665, demonstrou que a luz branca, como a luz do Sol, ao passar por um prisma se decompõe em luz de diferentes cores, formando um espectro como o arco-íris.
- William Hyde Wollaston (1766-1828): Em 1802, observou que passando a luz por uma fenda, e depois por um prisma, apareciam algumas linhas escuras no espectro, que ele interpretou como o limite das cores.
- Joseph von Fraunhofer (1787-1826): Até 1826, esse fabricante de instrumentos de vidro, já havia contado 574 linhas escuras no espectro solar, chamadas depois de **linhas de Fraunhofer**.

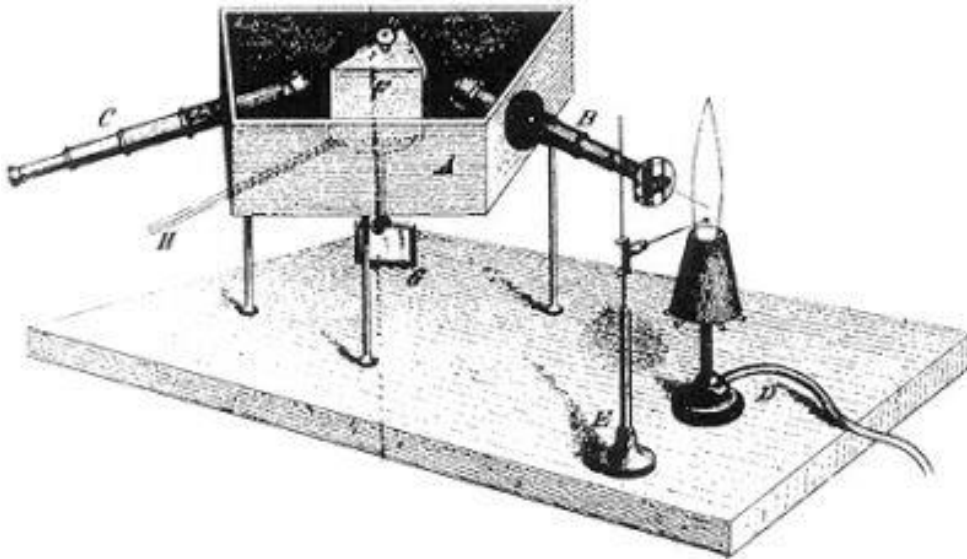


Histórico

- Em 1856, Robert Wilhelm Bunsen (1811-1899) inventou o bico de gás (conhecido hoje como bico de Bunsen), cuja chama apresentava uma característica incolor.

Quando um elemento químico era colocado sobre a chama, a chama adquiria uma certa coloração

- Nesse mesmo ano, Gustav Robert Kirchhoff sugeriu que as cores seriam melhor identificadas se passadas através de um prisma.



Kirchhoff e Bunsen descobrem que cada elemento apresenta uma série de linhas diferentes.

Oxigênio, Vermelho

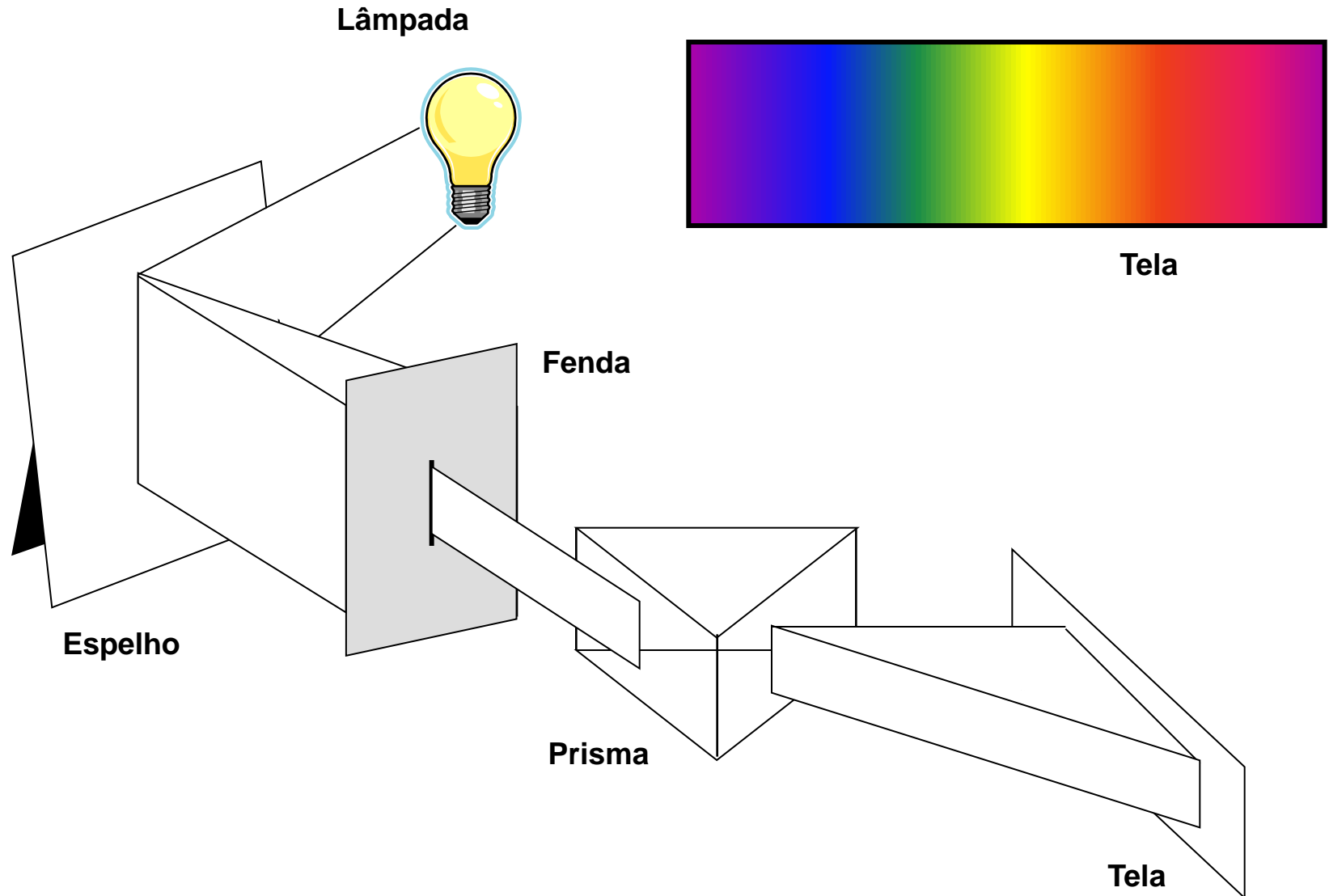
Sódio, Amarelo

Hidrogênio, Verde

Ferro, Azul

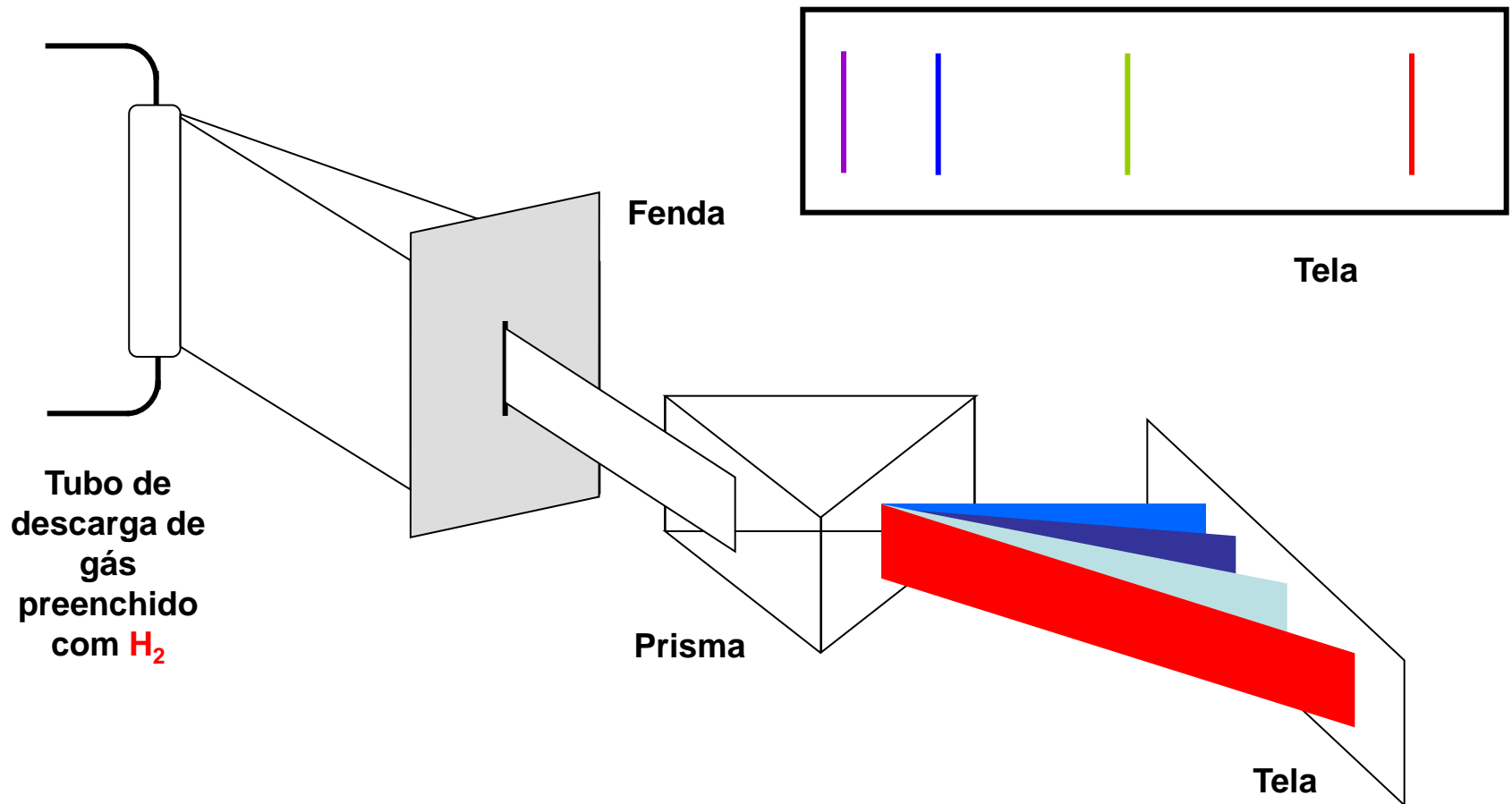
Cálcio, Violeta

Espectro da radiação eletromagnética (Revisão)



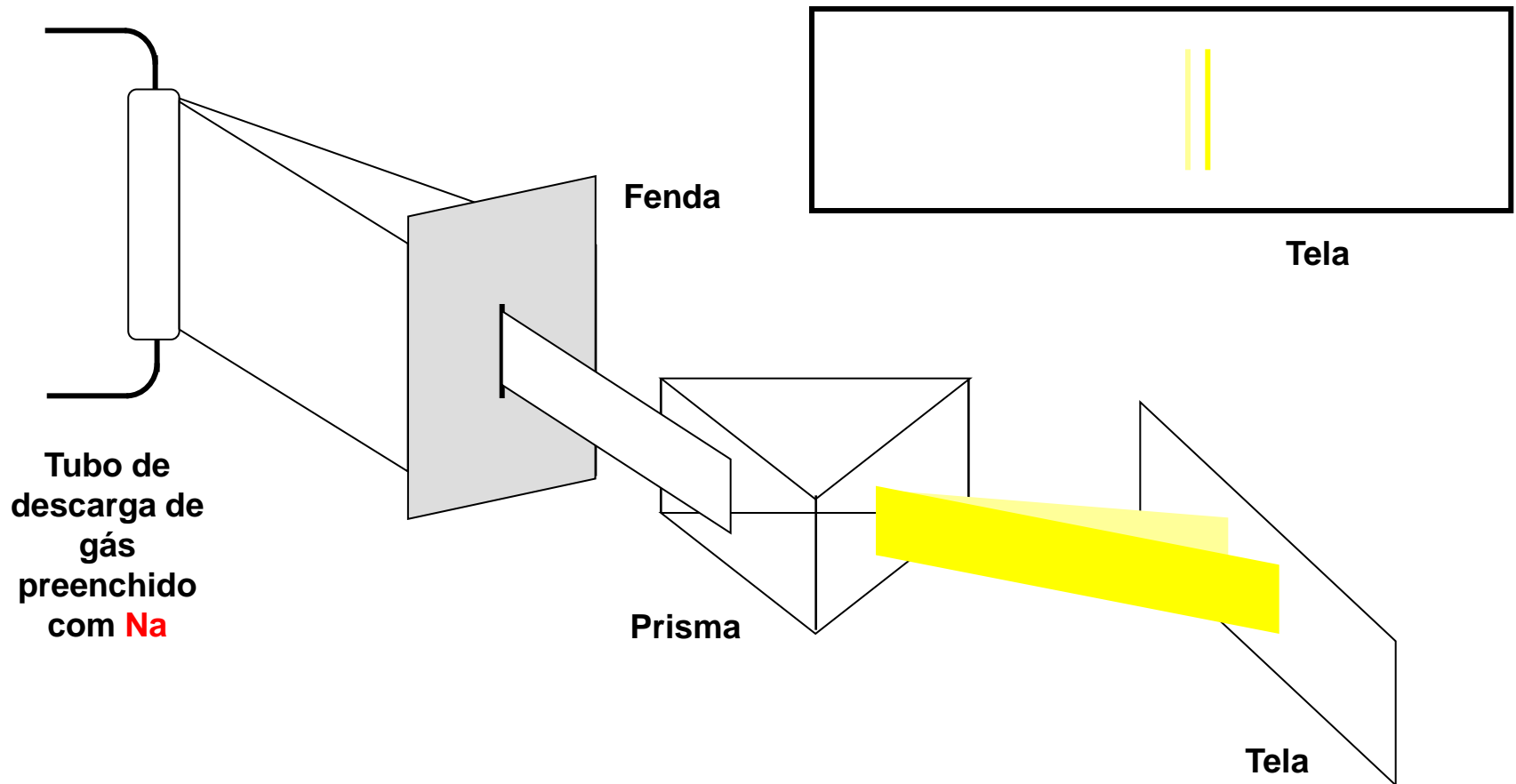
Emissão atômica

- Cada átomo, quando submetido à altas temperaturas ou a uma descarga elétrica, emite radiação eletromagnética em frequências características ou cada átomo apresenta um espectro característico

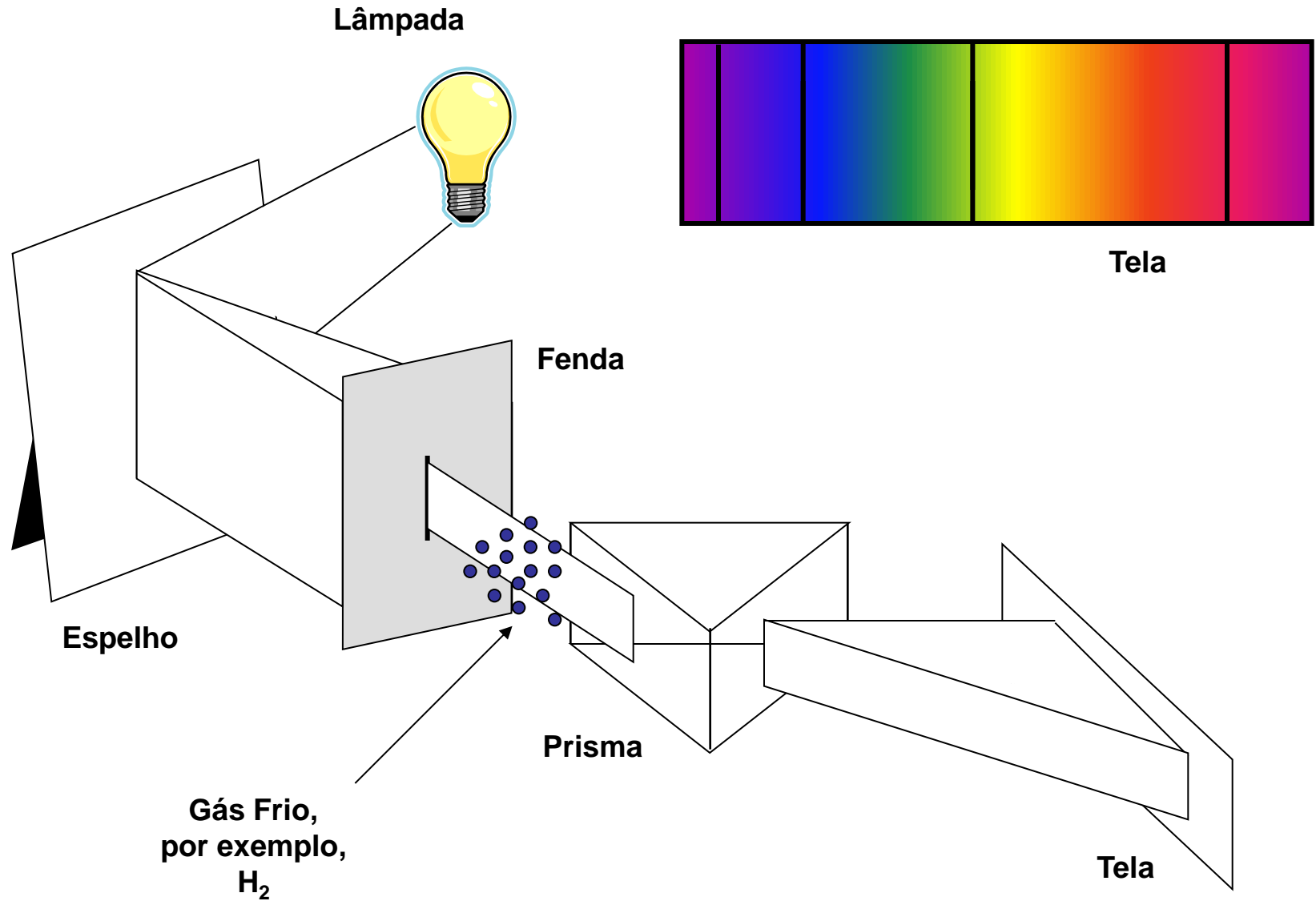


Emissão atômica

- Cada átomo, quando submetido à altas temperaturas ou a uma descarga elétrica, emite radiação eletromagnética em frequências características ou cada átomo apresenta um espectro característico



Emissão atômica



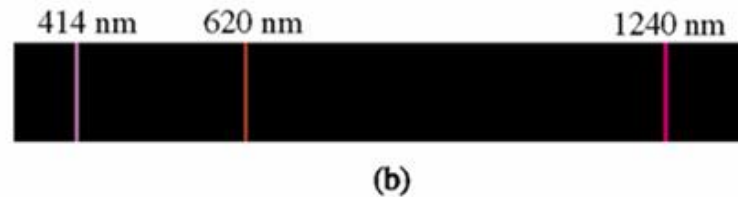
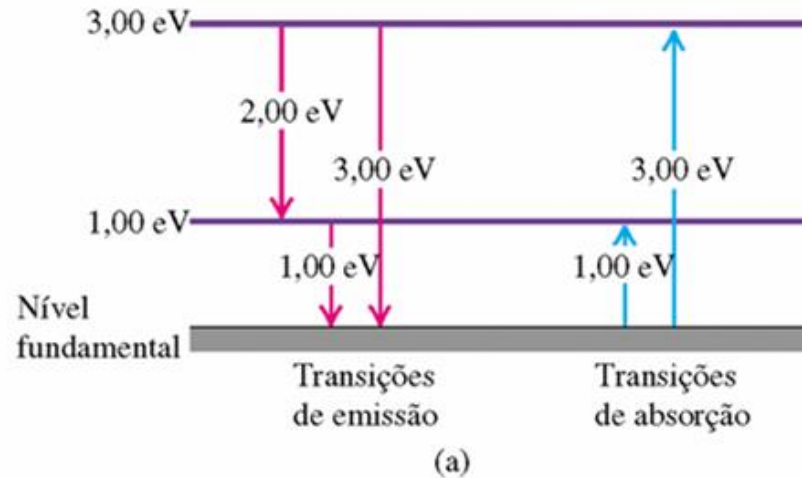
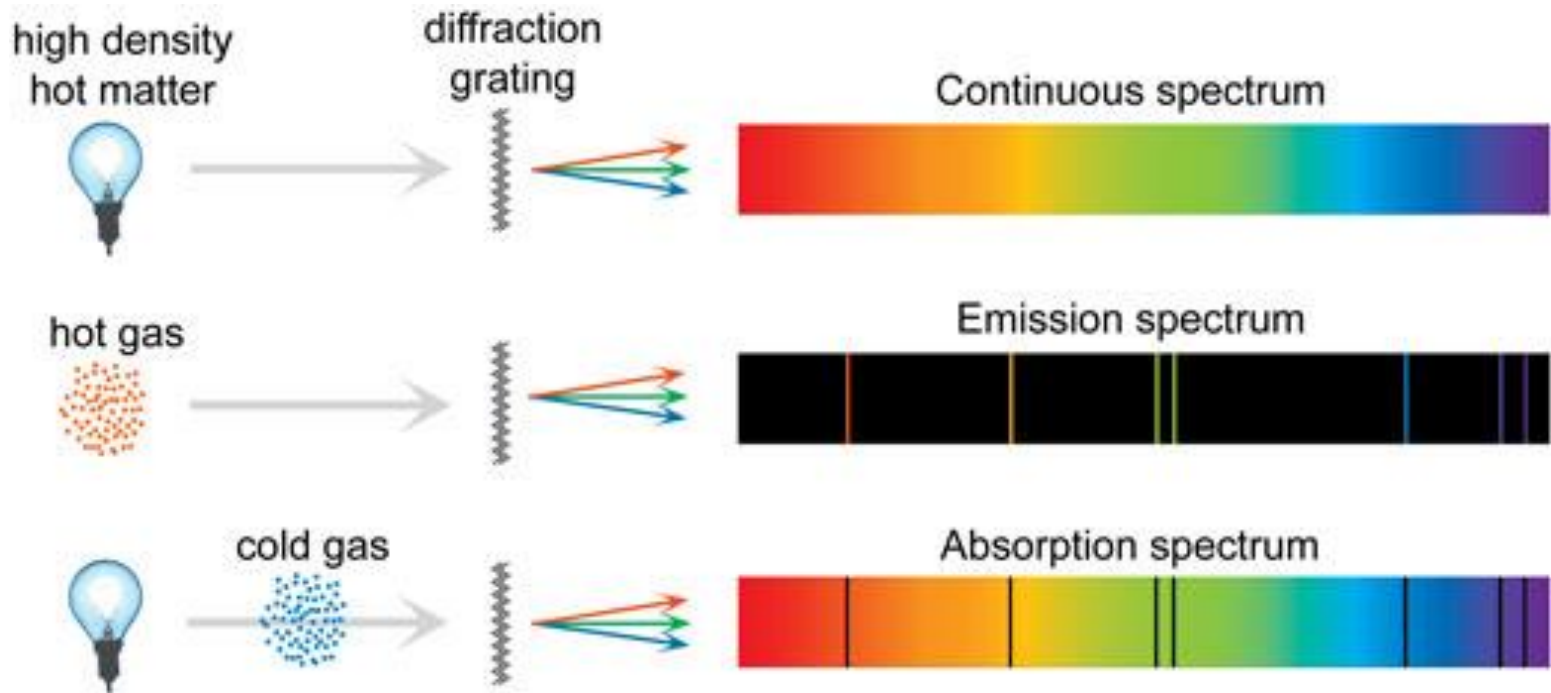


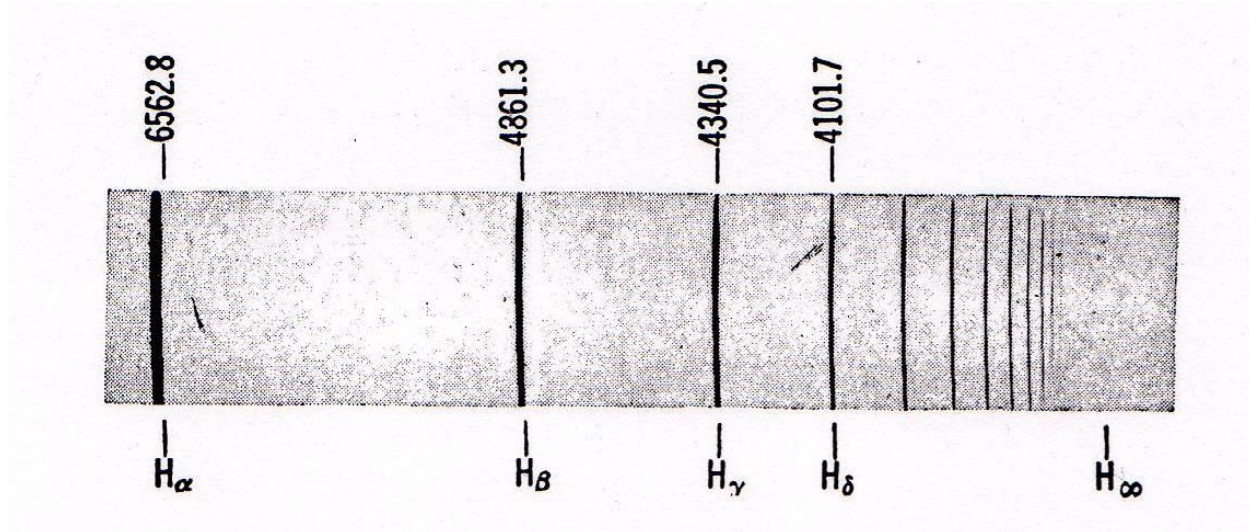
FIGURA 40.11 (a) Diagrama dos níveis de energia; transições possíveis para a emissão a partir dos níveis excitados e para a absorção a partir do nível fundamental. (b) Espectro de emissão desse átomo hipotético. O espectro de absorção a partir do nível fundamental não pode conter a linha de 620 nm correspondente a um fóton com 2,00 eV.



- 1) Um corpo opaco quente, sólido, líquido ou gasoso, emite um espectro contínuo.
- 2) Um gás transparente produz um espectro de linhas de emissão. O número e a posição das linhas depende dos elementos químicos presentes no gás.
- 3) Se um espectro contínuo passar por um gás à temperatura mais baixa, o gás frio provoca o aparecimento de linhas escuras na tela. O número e a posição destas linhas depende também dos elementos químicos presentes no gás.

Emissão atômica

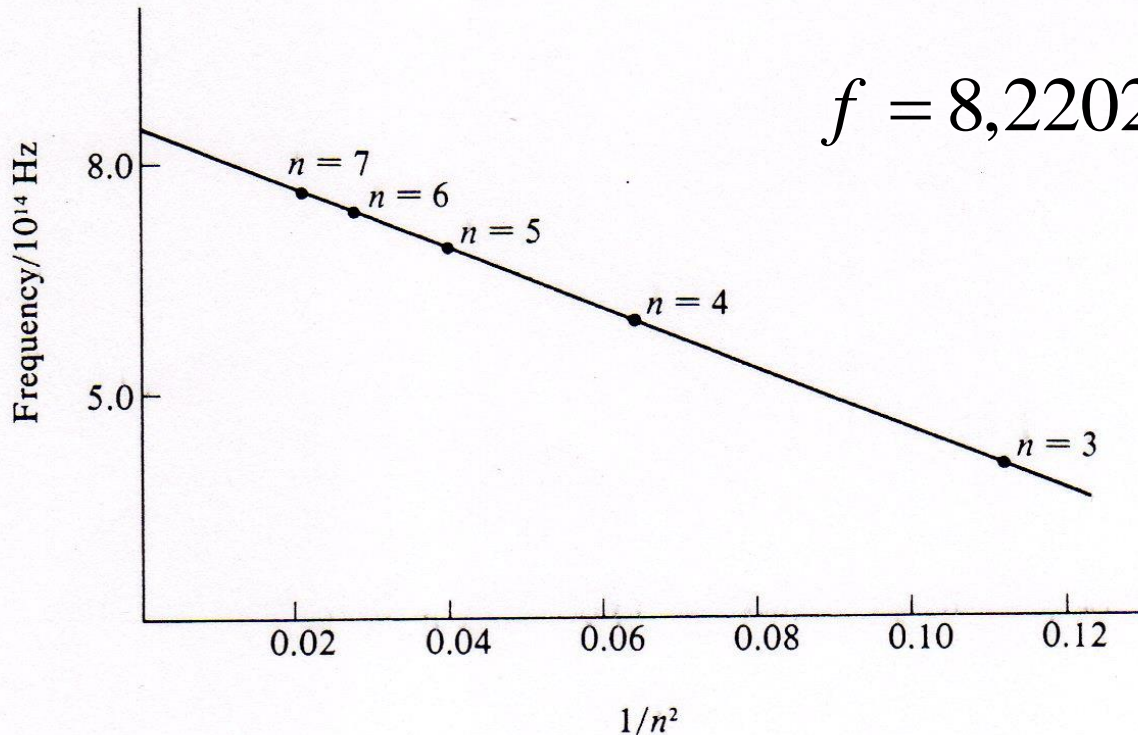
- O espectro atômico é característico dos átomos envolvidos. Dessa forma, é razoável suspeitar que o espectro atômico depende da distribuição eletrônica do átomo.
- Cientistas buscavam encontrar um padrão nos comprimentos de onda (ou frequência) das linhas atômicas no espectro do hidrogênio.



Espectro de emissão do átomo de hidrogênio na região do visível e ultravioleta próximo. A letra H_x representa a posição da radiação.

Balmer (1885)

- Mostrou que a frequência da radiação emitida pelo átomo de hidrogênio na região do visível / ultravioleta-próximo depende de $1/n^2$.



$$f = 8,2202 \times 10^{14} \left(1 - \frac{4}{n^2} \right) \text{ Hz}$$

Gráfico da frequência da radiação emitida pelo átomo de hidrogênio contra $1/n^2$ ($n = 3, 4, 5, \dots$).

Balmer (1885)

$$f = 8,2202 \times 10^{14} \left(1 - \frac{4}{n^2} \right) \text{Hz}$$

$$\nu = \frac{1}{\lambda} = 109680 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \text{cm}^{-1}$$

(Número de onda)

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

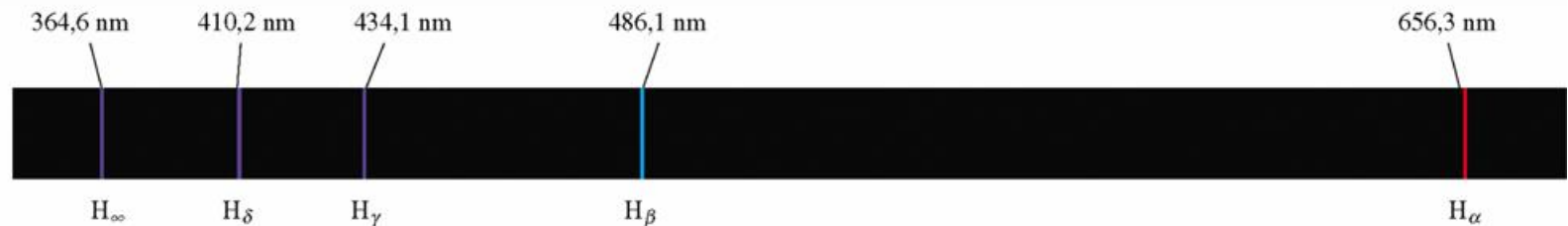
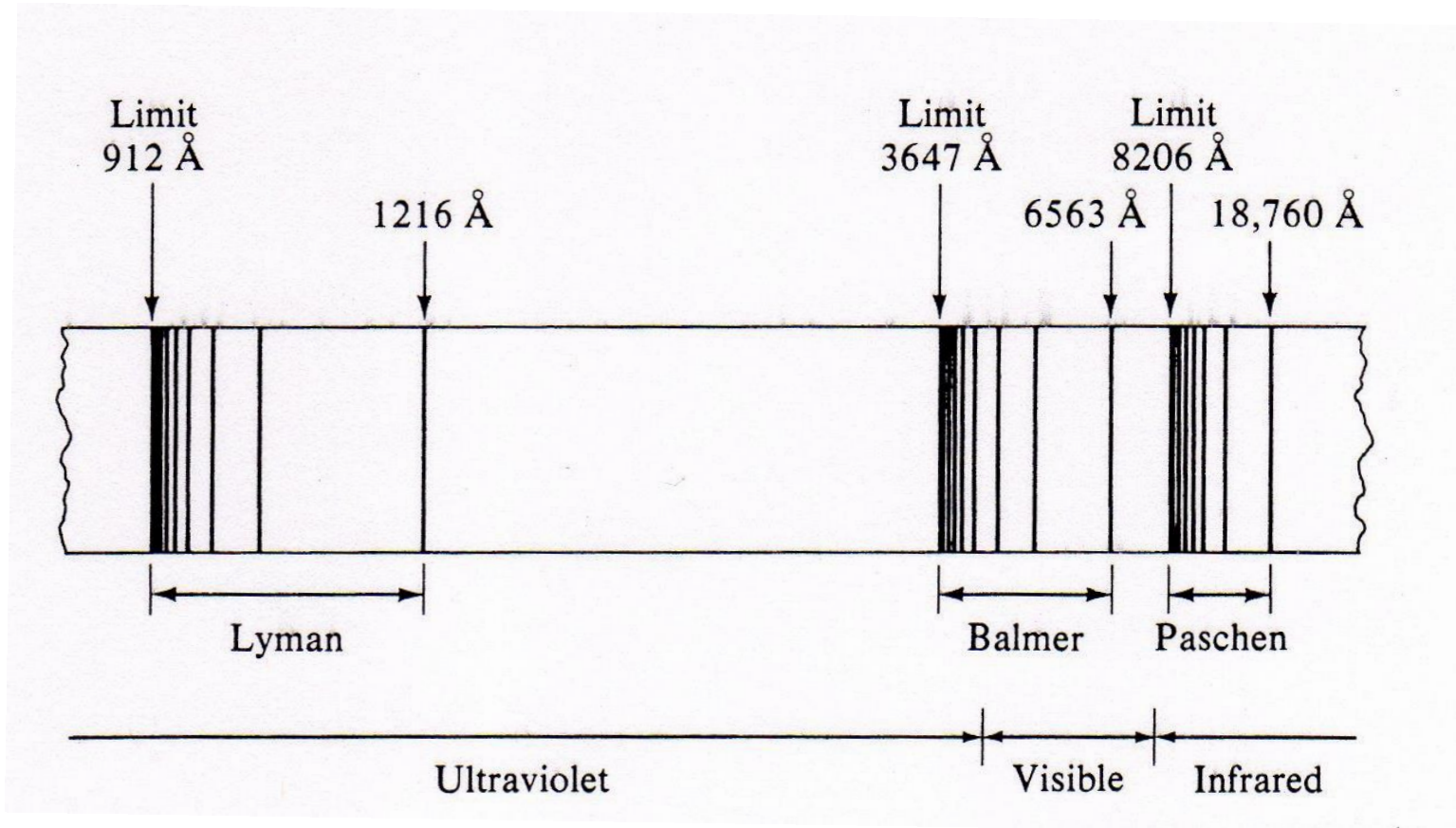


FIGURA 40.7 A série de Balmer das linhas espectrais do hidrogênio atômico. As linhas H_{α} , H_{β} , H_{γ} e H_{δ} se encontram na região visível do espectro; todas as demais linhas da série de Balmer estão na região ultravioleta.

Séries de Lyman (1906) e Paschen (1908)

- Entretanto, existem outras linhas no espectro do átomo de hidrogênio em outras regiões (Ultravioleta e Infravermelho)



- Outras séries descobertas: Séries de Bracket (1922), Pfund (1924) e Humphreys (>1924).

Johannes Rydberg (1888)

- Generalizou a fórmula de Balmer para levar em consideração todas as linhas observadas no espectro do hidrogênio pelos outros pesquisadores.

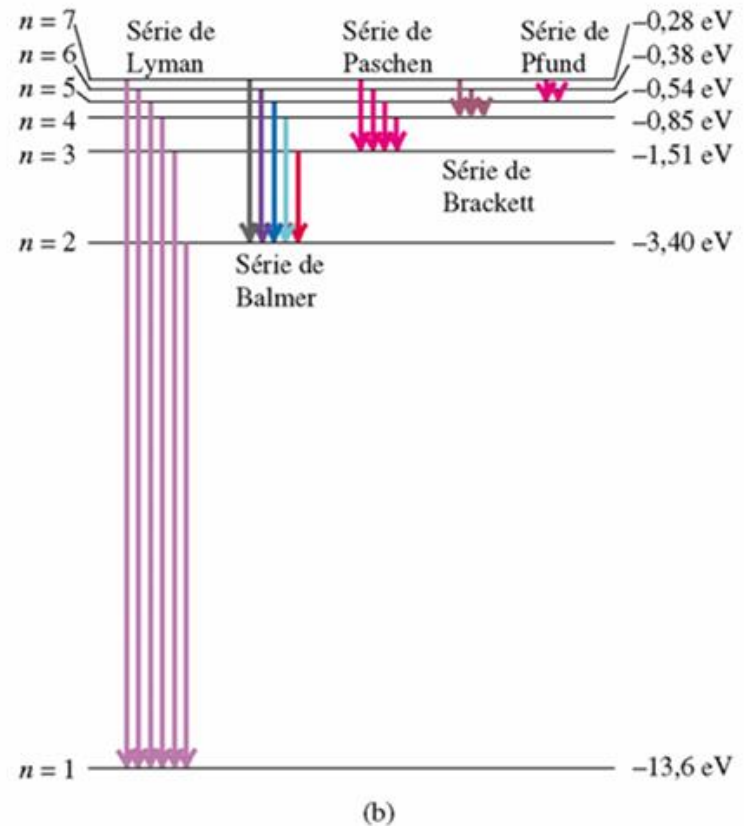
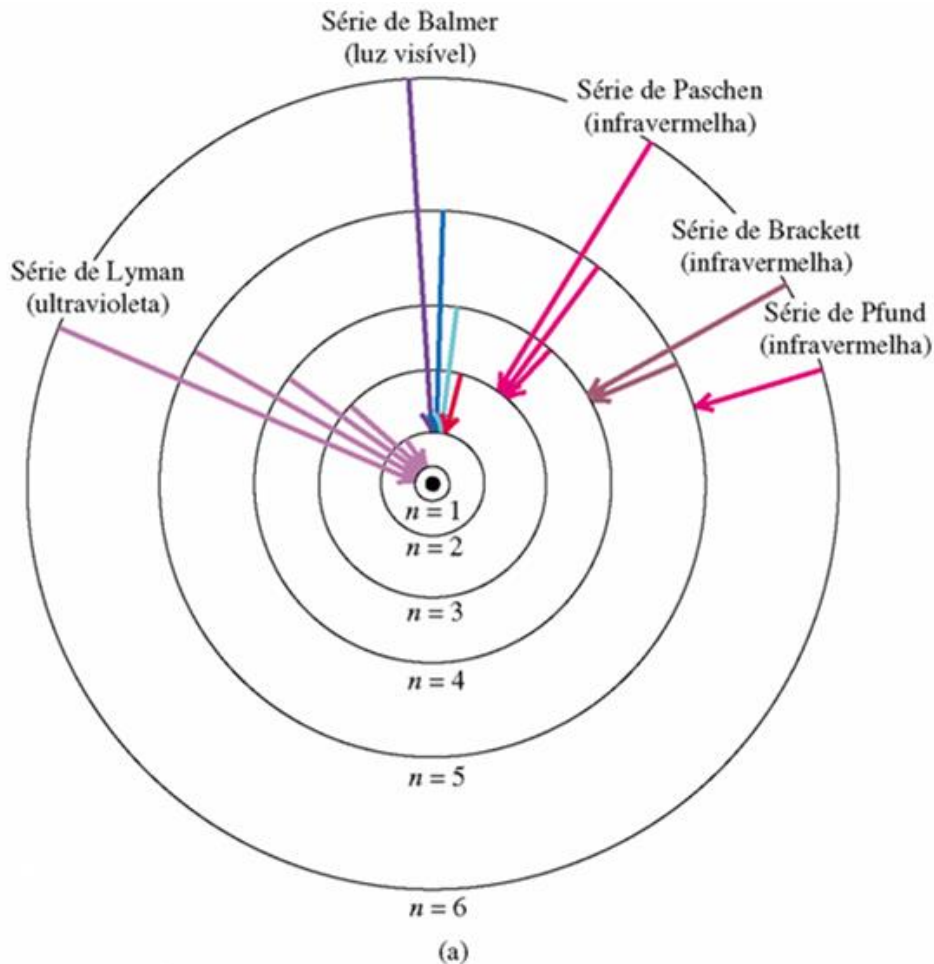
$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = 109680 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \text{cm}^{-1} \quad \text{Balmer}$$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = 109680 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \text{cm}^{-1} \quad (n_2 > n_1)$$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \text{cm}^{-1}$$

R_H , constante
de Rydberg,
 $109,680 \text{ cm}^{-1}$.

Experiência de Frank-Hertz: Linhas espectrais, evidências a favor da existência de “subníveis”



(a) Órbitas “permitidas” para um elétron no modelo de Bohr do átomo de hidrogênio (não em escala). As transições responsáveis por algumas das linhas das diversas séries são indicadas por setas. (b) Diagrama dos níveis de energia, mostrando algumas transições correspondentes a essas diferentes séries.

Johannes Rydberg (1888)

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \text{cm}^{-1}$$

| Nome | n_1 | n_2 | Região do espectro eletromagnético |
|-----------|-------|----------------------|------------------------------------|
| Lyman | 1 | $n = 2, 3, 4, \dots$ | Ultravioleta |
| Balmer | 2 | $n = 3, 4, 5, \dots$ | Visível |
| Paschen | 3 | $n = 4, 5, 6, \dots$ | Infravermelho |
| Bracket | 4 | $n = 5, 6, 7, \dots$ | Infravermelho |
| Pfund | 5 | $n = 6, 7, 8, \dots$ | Infravermelho |
| Humphreys | 6 | $n = 7, 8, 9, \dots$ | Infravermelho |

Lei de Mosley (Prêmio Nobel em Química, 1915)

- Roentgen (1895): Descoberta do Raio-X.
- Mosley (1913): Descobre relação entre o número atômico (Z) e o inverso do comprimento de onda (Raio-X emitido de átomos).

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) R(Z - \sigma)^2$$

n_i e n_f são números quânticos.

σ é uma constante que depende da linha espectral.

- Mediu mais de 38 elementos
- Eliminou inconsistência na Tabela periódica de Mendeleev (por exemplo, Argônio Z = 18 ao invés de Z = 19).
- Previu a existência de 92 elementos do H ao U.

Papel importante na
consolidação e
aceitação do modelo de
Bohr

Problemas com a Física Clássica

- Fatos que a Física Clássica não podia explicar
 - Espectro do corpo negro;
 - Efeito fotoelétrico;
 - Observação de linhas nos espectros atômicos;
 - A estrutura nuclear do átomo;
 - A natureza da luz.

Modelo atômico de Rutherford

- Voltemos a experiência de Rutherford
- Experimento onde analisou-se a existência do núcleo atômico.
- O núcleo era muito massivo e sua massa muito maior do que a massa eletrônica.
- Isto foi observado por meio do espalhamento de partículas α , que basicamente são átomos de He com dois prótons e dois nêutrons sem elétrons na eletrosfera.

Inconsistência com a teoria eletromagnética

- Elétrons em órbita circular deveriam irradiar continuamente ondas eletromagnéticas até cair no núcleo.
- Colapso atômico.
- A física clássica não conseguia explicar este fenômeno
- Era necessário uma nova teoria.
- **Modelo atômico de Bohr.**



Modelo Atômico de Bohr (1913)

- Foi desenvolvido visando explicar os elétrons orbitando em torno do núcleo.
- Pode-se fazer uma analogia macroscópica com o movimento dos planetas em torno do sol.
- Também para o sistema solar não há colapso dos planetas, ou seja, eles não caem dentro do Sol.
- Diferença básica: movimento de corpos celestes é regido pela mecânica clássica, e o movimento dos elétrons em torno do núcleo é regido pela mecânica quântica.



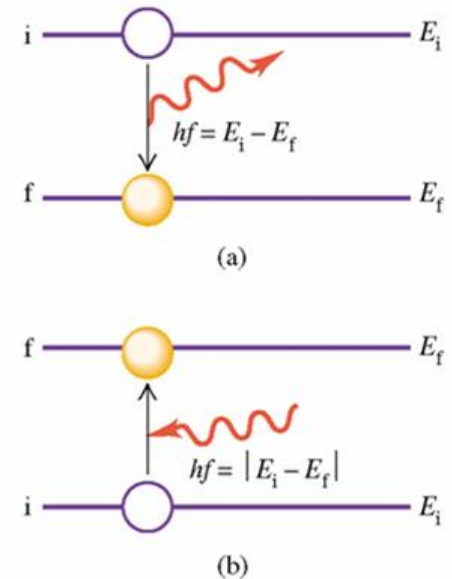
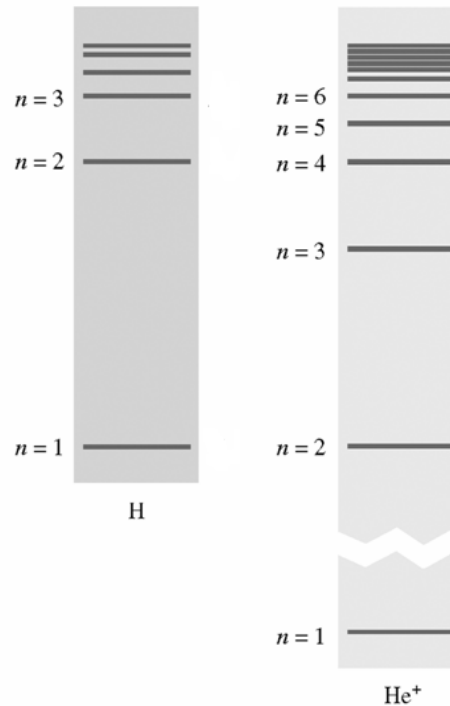
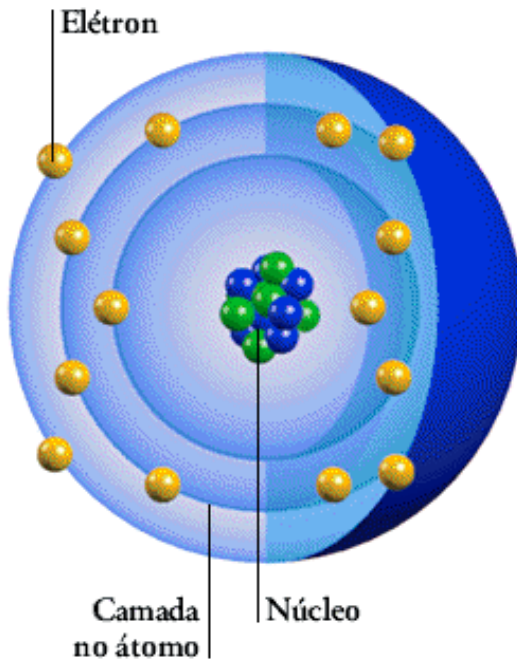
Culver Pictures

Niels Bohr (1885-1962)

Modelo Atômico de Bohr

Postulados de Bohr

- A teoria clássica da radiação não vale para sistemas de dimensões atômicas.
- Os elétrons estariam confinados em órbitas estáveis, não radiantes, chamadas estados estacionários.
- Quando um elétron se transfere de um estado estacionário para outro ele emite ou absorve uma quantidade de energia (fóton).



(a) A energia do átomo cai de um nível inicial i até um nível final f emitindo um fóton com energia igual a $E_i - E_f$. (b) A energia do átomo se eleva de um nível inicial i até um nível final f , absorvendo um fóton com energia igual a $E_f - E_i$.

Postulados de Bohr

- 1-) O elétron move-se em torno do núcleo atômico sob a influência da força eletrostática (Coulombiana) entre o elétron e o núcleo.
- 2-) Ao contrário das infinitas órbitas do regime clássico, só é possível o elétron mover-se em órbitas no qual o momento angular orbital L é um múltiplo inteiro da constante de Planck dividido por 2π

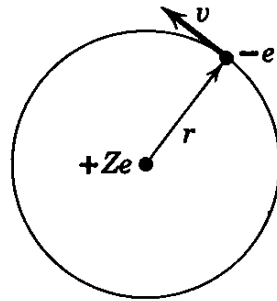
$$L = \frac{n\hbar}{2\pi} = n\hbar$$

- 3-) Um elétron em uma órbita definida não radia energia eletromagnética. Então a energia total E permanece constante
- 4-) Radiação eletromagnética é emitida se um elétron movendo-se inicialmente em uma órbita de energia E_i se move para uma órbita de energia E_f . A energia do fóton emitido é dada por:

$$h\nu = E_i - E_f$$

Energia para os estados estacionários do átomo de hidrogênio

1-) Cenário: movimento do elétron em torno do núcleo.



e – carga elétrica elementar
 v – velocidade do elétron
 r – raio da órbita
 Z – número atômico
 ϵ_0 – permissividade elétrica no vácuo

2-) Temos a força que mantém o elétron ‘ligado’ ao núcleo que é a força eletrostática e força que mantém o movimento em uma órbita circular que é a força centrípeta. Para manter-se a condição de estabilidade orbital Força eletrostática = força centrípeta.

$$F_e = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r^2} \quad F_c = m \frac{v^2}{r}$$
$$F_c = F_e$$
$$\frac{mv^2}{r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r^2}$$

Energia para os estados estacionários do átomo de hidrogênio

3-) O momento angular clássico

$$L = mrv$$

4-) Considerando o momento quantizado = momento angular clássico, pode-se determinar a velocidade do elétron na órbita, a qual dependerá do valor de n .

$$mrv = n\hbar \quad v = \frac{n\hbar}{mr}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

5-) Da equação de igualdade entre a força centrípeta e a força elétrica, temos que

$$Ze^2 = 4\pi\epsilon_0mv^2r = 4\pi\epsilon_0mr \left(\frac{n\hbar}{mr} \right)^2 = 4\pi\epsilon_0 \frac{n^2\hbar^2}{mr}$$

Energia para os estados estacionários do átomo de hidrogênio

- Pode-se então obter o raio da órbita do elétron em torno do núcleo

$$r = 4\pi\epsilon_0 \frac{n^2 \hbar^2}{mZe^2}$$

- Fazendo o cálculo para a primeira órbita eletrônica do átomo de hidrogênio (estado fundamental), $Z = 1$ e $n = 1$

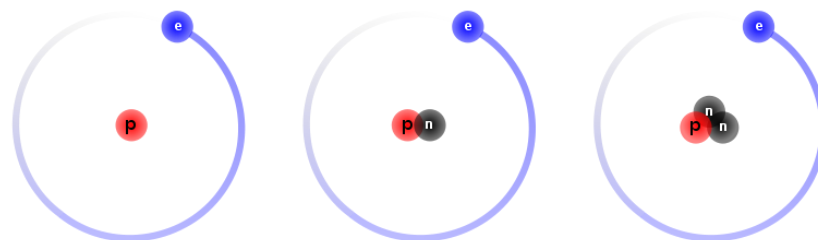
raio de Bohr

$$\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} C^2 / N.m$$

$$\hbar = 1,054 \times 10^{-34} J.s$$

$$m = 9,11 \times 10^{-31} kg$$

$$e = 1,60 \times 10^{-19} C$$



${}^1_1\text{H}$

${}^2_1\text{H}$

${}^3_1\text{H}$

$$r = 5,29 \times 10^{-11} m \approx 0,53 \text{ \AA}$$

Energia para os estados estacionários do átomo de hidrogênio

- A energia total é dada pela soma da energia cinética + energia potencial (eletrostática)

$$E = K + V$$

- A energia cinética é dada por:

$$K = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 2r}$$

- A energia potencial eletrostática é dada por:

$$V = - \int_r^{\infty} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} dr = - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Energia para os estados estacionários do átomo de hidrogênio

- A energia total é dada por:

$$E = K + V = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 2r} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 2r} = -K$$

- Usando $r = 4\pi\epsilon_0 \frac{n^2 \hbar^2}{mZe^2}$

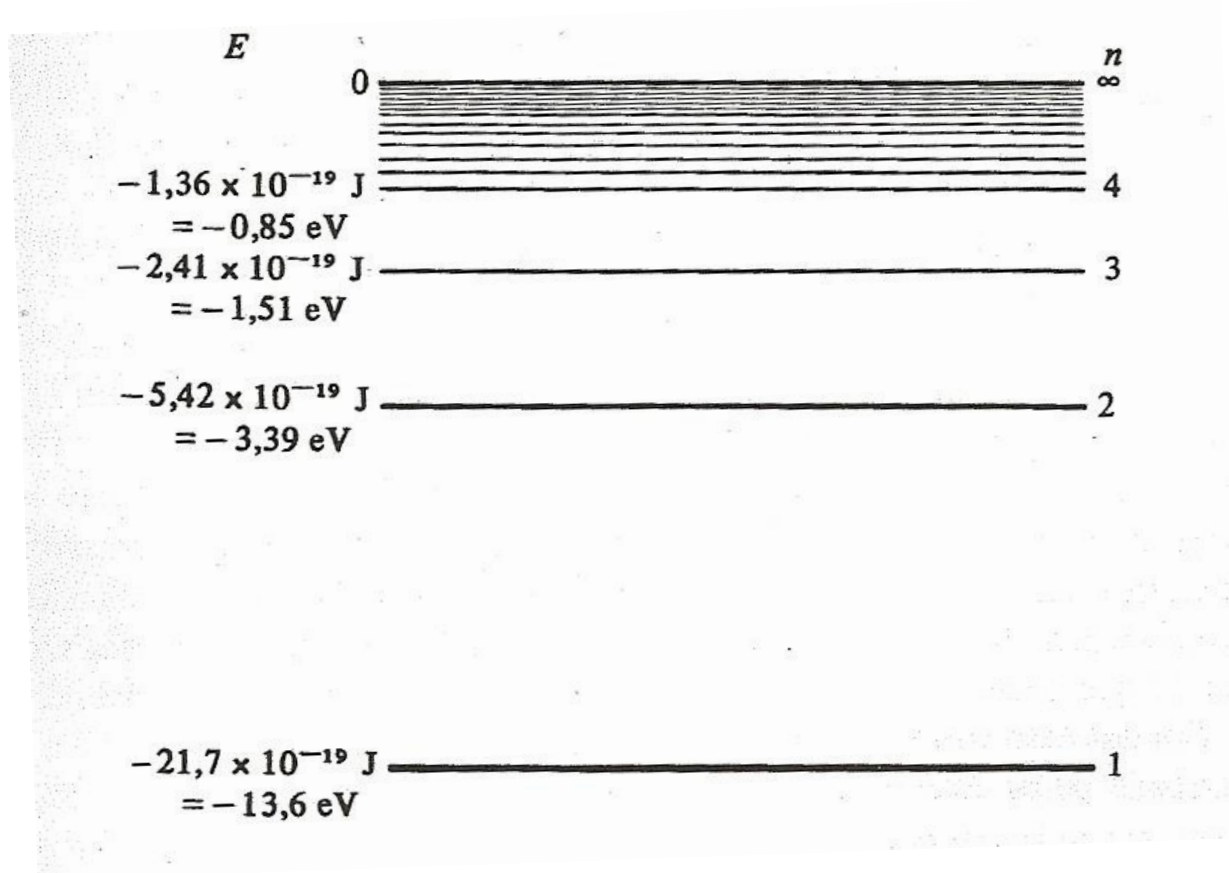
- Temos finalmente que

$$E = -\frac{mZ^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2} \frac{1}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

A quantização no momento angular orbital do elétron implica na quantização de sua energia total

Níveis de energia do átomo de hidrogênio

- Pode-se a partir a equação para os níveis de energia um diagrama e energias para o átomo de hidrogênio



Frequência da radiação emitida

- Voltando a equação de energia para o átomo de hidrogênio

$$E = -\frac{mZ^2e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2} \frac{1}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

- Temos pelo quarto postulado de Bohr

$$\nu = \frac{E_i - E_f}{h} = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{mZ^2e^4}{4\pi\hbar^3} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2}\right)$$

Frequência de emissão do fóton quando o elétron transita de um estado de maior para outro de menor energia

Aspectos principais do modelo de Bohr

1-) As previsões essenciais do modelo de Bohr estão contidas nas equações de energia e do número de onda.

$$E = -\frac{mZ^2e^4}{(4\pi\epsilon_0)^22\hbar^2} \frac{1}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad \bar{\nu} = R_\infty Z^2 \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

2-) O estado normal de um átomo é quando o elétron tem menor energia ou $n=1$ (estado fundamental).

3-) Em uma descarga elétrica, ou algum outro processo, o átomo recebe energia devido a colisões, etc. O elétron deve sofrer uma transição para um estado de maior energia, ou estado excitado $n>1$.

4-) Obedecendo a lei natural dos sistemas físicos, o átomo tenderá a voltar ao seu estado de menor energia (estado fundamental).

5-) Em um grande número de processos de excitação e desexcitação, todas as possíveis transições ocorrem sendo emitido o espectro completo.

Considerações sobre o modelo de Bohr

- Sucesso na descrição das linhas espectroscópicas do átomo de hidrogênio.
- Raio da órbita do hidrogênio $0,53 \text{ \AA}$, concorda com o valor previsto para o diâmetro da molécula de hidrogênio $2,2 \text{ \AA}$.
- Falhas da teoria de Bohr, não conseguia explicar as intensidades relativas das linhas espectrais, não conseguia explicar as linhas espectrais de átomos mais complexos.
- Dificuldades começaram a ser superadas na década de 20 do século passado com de Broglie, Schroedinger, Heisenberg, Pauli, Dirac e vários outros cientistas.

Bibliografia

- Moore, W.J., Physical Chemistry, 4ª Edição, Longmans, página 469, 1962.
- Typler, P.A., Física Moderna, Guanabara Dois, 1981.
- Russel, J.B., Química Geral, 2ª Edição, Volume 1, Makron Bools, 1994.
- White, D.P., Química a Ciência Central, Pearson Education, 9ª Edição, 2005.
- Eisberg, R., Resnick, R., Física Quântica, Editora Campus, 1ª Edição, 1979
- Eisberg, R., Fundamentals of Modern Physics, John Wiley & Sons, 1ª Edição, 1961.